

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-218669

(43)Date of publication of application : 29.09.1986

(51)Int.Cl.

C09D 5/24

C09J 3/00

(21)Application number : 60-058821

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 23.03.1985

(72)Inventor : KOMATSU YUKINARI
NAKAMURA KATSUYUKI

(54) PAINT OR ADHESIVE COMPOSITION CONTAINING CARBONACEOUS FIBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a paint or adhesive having high electrical conductivity, by producing a carbonaceous fiber having fine denier and specific structure by a vapor-phase process and dispersing the fiber together with a binder in a solvent.

CONSTITUTION: A carbonaceous fiber having a diameter of $0.05W4\mu$ and an aspect ratio (length/diameter ratio) of $20W1,000$, almost free of branches and composed of the layers of graphite (or carbon convertible easily to graphite) disposed concentrically parallel to the long axis is dispersed together with a binder in a solvent. A composition having high electrical conductivity and cracking resistance can be produced by the electroconductive effect and the reinforcing effect of the carbonaceous fiber.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-218669

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)9月29日

C 09 D 5/24
C 09 J 3/00

6516-4J
7102-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 炭素質繊維含有塗料または接着剤組成物

⑯ 特 願 昭60-58821

⑰ 出 願 昭60(1985)3月23日

⑱ 発 明 者 小 松 行 成 延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 中 村 克 之 延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 川北 武長

明 細 書

1. 発明の名称

炭素質繊維含有塗料または接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 繊維の直径が0.05～4 μ m、繊維の長さ／繊維径が20～1000で、枝分かれのほとんどない均一な太さを有する、黒鉛または黒鉛に容易に転化する炭素の層が長手軸に平行に年輪状に配列して形成された炭素質繊維をバインダーと共に溶剤中に分散させてなることを特徴とする炭素質繊維含有塗料または接着剤組成物。

(2) 特許請求の範囲第1項において、バインダーに対して炭素質繊維が10～70重量%含まれることを特徴とする炭素質繊維含有塗料または接着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は炭素質繊維含有塗料または接着剤組成物に関し、さらに詳しくは気相法(特に浮遊法)による細径の炭素質繊維を含有する炭素質繊維含

有塗料または接着剤組成物に関する。

最近、電子機器などのシールドまたは制電性が要求される分野において、特にハンダ付けのできない部品等では導電性の塗料および接着剤が使用されている。これらの塗料および接着剤においては、フィラーとして銀粉、他の金属粉、カーボン粉などが使用されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、銀は高価で、密度が大きく、またその他の金属粉は酸化等により導電性が低下するという欠点がある。またカーボン粉は価格が安い、導電性に劣るものであった。これはカーボン粉自体の導電性が低いことと、アスペクト比が小さいことに起因する。このためこの分野では導電性が高く、軽量で、アスペクト比が大きく、安価なフィラーが望まれている。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、特願昭59-231967号、59-253550号などにおいて、繊維径が極めて細く、繊維の長さ／繊維径(L/D)が大き

い、特異な構造を有する易黒鉛性の炭素質繊維を提案したが、さらに研究を進めた結果、これらの繊維は導電性が高く、アスペクト比が大きく、塗料または接着剤に含有させるフィラーとして極めて好適であることを見出し、本発明に到達したものである。

本発明の組成物は、繊維の直径が $0.05 \sim 4 \mu\text{m}$ 、繊維の長さ／繊維径が $20 \sim 1000$ で、枝分かれのほとんどない均一な太さを有する、黒鉛または黒鉛に容易に転化する炭素の層が長手軸に平行に年輪状に配列して形成された炭素質繊維をバインダーと共に溶剤中に分散させてなることを特徴とする。

本発明に用いる炭素質繊維は、上述のように非常に細く、太さが例えば $\pm 10\%$ 以内と均一で、實質的に枝分かれがなく、典型的にはその両端が半球状を呈し、ほとんど中実の断面を有する。炭素質繊維は必ずしも捲縮を有しなくてもよいが、捲縮を有する場合は、例えば長さ $20 \mu\text{m}$ 以内に少くとも1個（好ましくは2個以上）の屈曲部（捲

縮部）を有するものが好ましい。またこの場合の捲縮度は $0.1 \sim 50\%$ 、好ましくは $0.5 \sim 50\%$ の範囲である。本発明に用いる炭素質繊維は、枝分かれがほとんどないので、乾式または湿式で粉碎またはほぐして再集成することができ、繊維の直径は $0.05 \sim 4 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.08 \sim 3 \mu\text{m}$ 、特に $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ 、 L/D が $20 \sim 1000$ 、好ましくは $50 \sim 800$ 、特に $100 \sim 600$ であり、バインダー、樹脂等との混合性も良好である。さらに導電性が高く、熱処理により容易に黒鉛化するので、特に導電性組成物として適している。本発明に用いる炭素質繊維にはこのように黒鉛化したものも含まれる。

本発明に用いる炭素質繊維は、炭化水素および特定の有機金属化合物またはこれらとキャリアガスを反応域に導入し、炭化水素を熱分解、触媒反応せしめることによって製造される。

本発明に用いる炭化水素は、特に制限されるものではなく、アントラセン、ナフタレン等を含む室温で固体状の炭化水素、ベンゼン、トルエン、

スチレン、ヘキサン、イソオクタン、シクロヘキサン、シクロペンタジエン等を含む室温で液体状の炭化水素、またはメタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレン、ブチレン、アセチレン等を含む気体状の炭化水素のいずれでもよい。

本発明に用いる有機金属化合物としては、周期律表の第IVa族（特にTi、Zr）、第Va族（特にV）、第VIa族（特にCr、Mo、W）、第VIIa族（特にMn）、第VIII族（特にFe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt）に属する金属の化合物、特にシクロペンタジエニル系金属化合物、カルボニル系金属化合物、ベンゼン-金属化合物、アルキル、アリルまたはアルキニル金属化合物、 β -ジケトン金属錯体、ケト酸エステル金属錯体、金属カルボン酸塩、これらの置換体、誘導体等が好ましく用いられる。これらのうち、特にビス（シクロペンタジエニル）鉄、ニッケルまたはコバルト等のシクロペンタジエニル化合物、鉄カルボニル、ニッケルカルボニル、

コバルトカルボニル、シクロペンタジエニルカルボニル）鉄などの鉄、ニッケルまたはコバルト等のカルボニル化合物、ジまたはトリアセチルアセトンの鉄、ニッケルまたはコバルト錯体等の β -ジケトン金属錯体、ジまたはトリアセト酢酸エステルの鉄、ニッケルまたはコバルト錯体、フマル酸鉄、ナフテン酸鉄などの鉄、ニッケルまたはコバルト等のフマル酸化や高級炭化水素のカルボン酸塩、もしくはこれらの誘導体等が好結果を与える。

前記有機金属化合物の供給方法としては、これらを直接加熱して反応系に気体状態で供給したり、または該有機金属化合物を炭化水素の液体中に溶解または微分散させ、それを加熱して反応系に供給または噴出させたりする等の方法が用いられる。

上記有機金属化合物の供給量（毎分当たりの供給重量%）は炭化水素との混合物に対して 0.01 重量%以上、好ましくは 0.05 重量%以上（特に 0.2% 以上）である。有機金属化合物の量が少なすぎると、繊維状物ができにくく、粒状物が増加

する傾向にある。

炭化水素および有機金属化合物の導入温度帯域は1500℃以下、好ましくは1300℃以下、特に好ましくは1000～500℃の位置が適当である。該導入位置の温度が低すぎると、原料が液体の場合は気相状態を維持しにくく、また有機金属化合物の活性化のためにも好ましくない。また1500℃を超えると炭化して粒状物の生成が多くなり、詰まりを起こして繊維の収率が低下する傾向にある。反応加熱温度帯域は600～1800℃、特に800～1500℃が好ましい。反応部の温度が上記範囲外ではいずれも粒状物が生成し易くなる。

本発明の組成物は、上記炭素質繊維をバインダー、および分散媒とともに混合したものであるが、この際のバインダーとしては、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂のいずれも使用することができ、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、アルキル、セルロース、アセチルセ

ルロース、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリスルホン、ポリフェニレンフルフィド、フッ素樹脂、ケイ素樹脂、ポリエステルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリベンズイミダゾール、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、アニリン樹脂、フラン樹脂、ケトン樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられ、またこれらの前駆体も使用できる。またゴムとしては天然ゴム、ブタジエン系合成ゴム、オレフィン系合成ゴム、多硫化系合成ゴム等が挙げられる。これら樹脂に対して、必要であれば、公知の硬化剤や硬化助剤、硬化用触媒や活性化剤を使用することができる。例えば、エポキシ樹脂に対し、硬化剤としてアミン系やメルカプタン系化合物、あるいは三フッ化硼系アミンコンプレックスや酸無水物などが使用できる。

本発明の溶剤としては、バインダーを均一に溶解または分散したり、本発明の炭素質繊維を分散

させるものであり、塗料または接着剤を構成するものであればどのようなものでもよく、炭化水素、アルコール類、フェノール類、ケトン類、エステル類、アミド系溶剤、スルホキシド類、エーテル類、水などが使用できる。例えばエポキシ系樹脂を用いる場合にメチルエチルケトンやジアセトンアルコール等、フェノール系樹脂の場合にケトン系溶剤、塩素化炭素系溶剤を用いたり、アクリル系樹脂の場合に芳香族炭化水素系溶剤を用いたり、またポリウレタン系樹脂の場合に、塩基および酸性物質を含まないケトン、エステル、これらの塩素化化合物等を用いたり、イミドやアミトイミド系樹脂にアミド溶剤やフェノール類を用いたりすることができる。なお溶剤としては、必ずしもバインダーを完全に溶解するものには限定されず、バインダーを半溶解状態、懸濁または乳化状態に均一に分散するものも含み、分散媒として水を使用することもできる。

本発明においてバインダーに対する炭素質繊維の含有量は5～90重量%、好ましくは10～7

0重量%、特に20～70重量%である。炭素質繊維がバインダーに対して5重量%に達しないと塗料または接着剤に用いた時の導電性が充分でなく、また90重量%を超えると流動性が低下し、均一な塗布や接着が困難になる。

本発明の組成物中には種々の添加剤、例えばファイラーである炭素質繊維の分散性を良くするための分散剤、界面活性剤、他の繊維状物や無機物、金属などの粉体や薄片物、印刷適性を向上させるためのレベリング剤、耐摩耗性を上げるための溶剤、熱や酸化、光に対する安定剤、活性剤、顔料等を混入することができる。

本発明の炭素質繊維含有組成物は、そのまままたは適当な溶剤にさらに溶解させて塗料または接着剤として使用することができる。

(発明の効果)

本発明によれば、細径で、アスペクト比の大きな高い導電性を有する炭素質繊維を含み、これらの繊維は従来のカーボン粉と異なり、多くの接触点で接触しながらバインダーにより結合されるの

で、極めて導電性の高い塗料または接着剤とすることができる。また本発明の組成物から得られた塗料または接着剤は硬化したときに炭素質繊維の補強効果により表面のクラック抵抗性が著しく高いという特長をも有する。

本発明の組成物は、特に電子機器用のシールド性、導電性の必要な部品の塗装および接着に好適に使用することができる。

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

(実施例1～3、および比較例1～2)

1200℃に加熱された反応管内に鉄カルボニルを窒素ガスに同伴させて導入し、同時に別の導入口からベンゼンを水素ガスに同伴させて管内に導入し、所定時間反応させて炭素繊維を得た。この炭素繊維は、繊維の直径が約0.5～1μm、L/D50～300であり、枝分かれはほとんどなく、捲縮数は1～12であり、捲縮度は4～11%であった。

得られた炭素繊維は塊状をなしていたが、これ

を粉砕器で粉砕したところ、繊維長は50～200μmとなった。さらにこの繊維をアルゴンガス雰囲気下、2700℃×10分間熱処理した。

バインダーとして、フェノール樹脂(AVライト、登録商標、旭有機材株式会社製)50重量部を200重量部のメチルエチルケトンに溶解したものを、これに第1表に示す重量比で前記炭素繊維を混合し、本発明の塗料組成物を得た。これをガラス板上に塗布し、溶剤を乾燥後、電気抵抗を測定した。結果を第1表に示す。

第1表

| | 炭素繊維 / (w t 比) バインダー | 体積固有抵抗 ($\Omega \text{ cm}$) |
|------|-------------------------|-----------------------------------|
| 実施例1 | 10 / 90 | 3.3×10^{-1} |
| 実施例2 | 30 / 70 | 8.3×10^{-2} |
| 実施例3 | 50 / 50 | 1.6×10^{-2} |
| 比較例1 | 5 / 95 | 8.3×10^{-1} |
| 比較例2 | 70 / 30 | 流動性に劣り、 塗布不可 |

(比較例3)

炭素繊維の代わりにアセチレンブラックを実施例2と同量の比率で混合し、同様に伝導性を調べた。その結果、体積固有抵抗は $9.8 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ であった。

代理人 弁理士 川 北 武 長

平成 4. 5. 15 発行
手 続 補 正 書

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 60 年特許願第 58821 号(特開昭
61-218669 号, 昭和 61 年 9 月 29 日
発行 公開特許公報 61-2187 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 3 (3)

平成 3 年 12 月 5 日

特許庁長官 深 沢 亘 殿

| Int. Cl. 5 | 識別 記号 | 庁内整理番号 |
|------------|----------|---------|
| C09D 5/24 | PQW | 7211-4J |
| C09J 9/02 | | |
| 11/04 | JAS | 6770-4J |

1. 事件の表示

昭和 60 年 特 許 願 第 5 8 8 2 1 号

2. 発明の名称

炭素質繊維含有塗料または接着剤組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

名 称 (003) 旭化成工業株式会社

代表者 弓 倉 礼 一

4. 代理人 千 1 0 3

住 所 東京都中央区日本橋茅場町一丁目11番 8 号

(紅萌ビルディング) 電話 03(3639)5592 番

氏 名 (7658) 井理士 川 北 武 長

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲の欄および発
明の詳細な説明の欄。

特許庁
3.12.6

8. 補正の内容

(1) 明細書の特許請求の範囲を別紙のように改める。

(2) 明細書第6頁8行目の「フマル酸化や高級」を「フマル酸化合物や高級」に改める。

(3) 明細書第9頁6行目の「メチルエチルケトンやジアセトン」を「メチルエチルケトンやアセトン、」に改める。

(4) 明細書第9頁20行目～第10頁1行目の「好ましくは10～70重量%、特に20～70重量%である。」を「好ましくは5～70重量%、特に5～50重量%である。」に改める。

(5) 明細書第11頁11行目の「(実施例1～3、および比較例1～2)」を「(実施例1～4、および比較例1～2)」に改める。

(6) 明細書第12頁の第1表を下記のように改める。

以下余白

第1表

| | 炭素質繊維/バインダー (w t 比) | 体積固有抵抗 (Ω cm) |
|-------|------------------------|--------------------------|
| 実施例 1 | 10 / 90 | 3.3×10^{-11} |
| 実施例 2 | 30 / 70 | 8.3×10^{-12} |
| 実施例 3 | 50 / 50 | 1.6×10^{-12} |
| 実施例 4 | 5 / 95 | 8.3×10^{-11} |
| 比較例 1 | 70 / 30 | 流動性に劣り 塗布不可 |
| 比較例 2 | 1 / 99 | 測定不可 |

以上

平成 4. 5. 15 発行

特許請求の範囲

(1) 繊維の直径が $0.05 \sim 4 \mu\text{m}$ 、繊維の長さ／繊維径が $20 \sim 1000$ で、枝分かれのほとんどない均一な太さを有する、黒鉛または黒鉛に容易に転化する炭素の層が長手軸に平行に年輪状に配列して形成された炭素質繊維をバインダーと共に溶剤中に分散させてなることを特徴とする炭素質繊維含有塗料または接着剤組成物。

(2) 特許請求の範囲第1項において、バインダーに対して炭素質繊維が $5 \sim 50$ 重量%含まれることを特徴とする炭素質繊維含有塗料または接着剤組成物。